

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

JUNG YUN DO, ET AL.

Application No.:

Filed:

For: **nonlinear optical material with
nano-sized dendrimer structure**

Art Group:

Examiner:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR PRIORITY

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

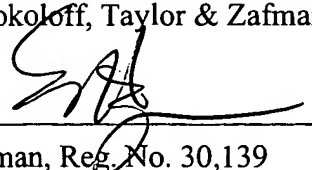
COUNTRY	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING
Korea	10-2003-0029961	12 May 2003
Korea	10-2003-0041480	25 June 2003

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

Dated: 11/30/07


Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor
Los Angeles, California 90025
Telephone: (310) 207-3800



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0029961
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 12일
Date of Application MAY 12, 2003

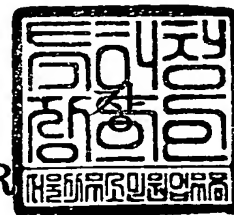
출원인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Institute



2003 년 09 월 02 일

특 허 청

COMMISSIONER





1020030029961

출력 일자: 2003/9/6

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.12
【발명의 명칭】	덴드리머 구조를 갖는 나노 크기의 유기색소를 함유한 비선형 광학 고분자 물질
【발명의 영문명칭】	Nonlinear optical nano-sized macromolecules with dendritic molecular skeletons
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【명칭】	특허법인 신성
【대리인코드】	9-2000-100004-8
【지정된변리사】	변리사 정지원, 변리사 원석희, 변리사 이지연
【포괄위임등록번호】	2000-051975-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도정윤
【성명의 영문표기】	DO, Jung Yun
【주민등록번호】	681206-1903723
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 103-1206
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박승구
【성명의 영문표기】	PARK, Seung Koo
【주민등록번호】	630521-1037015
【우편번호】	302-280
【주소】	대전광역시 서구 월평동 302 황실타운 115-507
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주정진
【성명의 영문표기】	JU, Jung Jin

【주민등록번호】	671117-1894915
【우편번호】	302-150
【주소】	대전광역시 서구 만년동 상아아파트 103-1401
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박선택
【성명의 영문표기】	PARK,Sun Tak
【주민등록번호】	700103-1668528
【우편번호】	302-170
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 1436번지 오벨리스크 1001호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김민수
【성명의 영문표기】	KIM,Min Su
【주민등록번호】	710130-1820911
【우편번호】	302-170
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 711번지 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이명현
【성명의 영문표기】	LEE,Myung Hyun
【주민등록번호】	620122-1820314
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 118-507
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 특허법인 신성 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	14 면 14,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원

【합계】	43,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	21,500 원
【기술이전】	
【기술양도】	희망
【실시권 허여】	희망
【기술지도】	희망
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기광학 소재로서 덴드리머 구조를 갖는 물질을 개발하고 그 특성을 이용하여 광 소자 제작에 이용하고자 하는 것으로, 이를 위하여 선형 및 비선형 광학특성을 갖는 유기 색소를 덴드리머 형태의 거대 고분자 구조를 갖는 신규한 소재를 개발하는데 목적이 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

덴드리머, 유기 광학 소재, 광소자

【명세서】**【발명의 명칭】**

덴드리머 구조를 갖는 나노 크기의 유기색소를 함유한 비선형 광학 고분자 물질 {Nonlinear optical nano-sized macromolecules with dendritic molecular skeletons}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 광학 덴드리머(G1-3DIADC)의 전기장 세기에 따른 전기광학 계수의 그래프.

도 2는 배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 80도에서의 안정성 그래프.

도 3은 배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 100도에서의 안정성 그래프

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 매우 대칭적이고 평면 혹은 삼차원적으로 잘 정렬된 단분자를 덴드리머라고 명명하는데, 이 물질은 크게 원뿔 형태로 성장된 것과 구형상을 갖는 것으로 나눌 수 있다. 분자량이 매우 큰 거대 분자란 점에서 이들은 고분자(폴리머)와 비슷하지만 선형 고분자 집단과는 다르게 환상으로 대칭을 이루고, 분자량 분포가

없는 단분자로 만들어지기 때문에 일반적인 폴리머와는 많은 차이점이 있다. 즉, 단분자의 특성을 갖고 있으면서 폴리머의 여러 물성을 함께 가짐으로써 응용에 매우 큰 장점을 지니고 있다. 1978년 뷔그틀(Buhleier, E) 등 (Synthesis 1978 155)에 의하여 최초로 그 구조의 전구체가 합성된 이후 1980년 초반 토말리아 (Tomalia, D.A.) 등에 의해 합성된 덴드리머는 독특한 대칭 구조 특이한 모양 및 가지 형태로 인하여 많은 관심을 일으켰다. (Polym. J.

1985 17, 117-132; *Macromolecules* 1986 20, 1164) 이들은 합성되는 방법에 따라 수렴하는 방법과 발산하는 방법으로 구조를 완성시킬 수 있는데(*Aldrichim. Acta* 1993 26, 90; *J. Am. Chem. Soc.* 1990 112, 7638; *J. Am. Chem. Soc.* 1992 114, 1018), 목적에 따라 구조의 가운데 부분은 외부와 완전히 차단되거나 거의 고립되어 있기에 다양한 금속이온들이나 독특한 작용기를 보호할 수 있게 할 수 있으며 덴드리머의 표면은 삼차원적으로 넓은 면적을 갖고 있기에 이들 표면을 화학적으로 작용기를 도입함으로써 다양하게 이용될 수 있다. 이들은 구상 단백질, 효소, DNA와 같은 생활성 물질과 비슷한 구조를 가짐으로써 이들 연구에 많은 관심이 되어왔다. 또한 그 특성으로 인해 손님-주인계 화학, 약리전달 반응, 촉매 및 계면 활성제등으로서 많은 연구가 되어져 왔다. 최근엔 아연을 함유한 포피린 링을 중심으로하고 에테르 아마이드 골격으로 하여 단백질내의 전자 전달성질을 연구하고자 이용되었다. (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994 33, 1739) 유사하게 손님-주인계형태의 연구는 철(*J. Am. Chem. Soc.* 1997 119, 2588)이나 메탈로센 덴드리머(*Chem. Rev.* 1999.99,1689)등이 있으며, 유기발광다이오드 물질로써 안정성이나 영구성 및 발광효율을 증가시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. (*J. Am. Chem. Soc.* 1996 118, 5326; *J. Am. Chem. Soc.* 1994 116, 4537) 이밖에 광학적 활성을 갖는 덴드리머 물질연구도 많이 진행되고 있는데 대부분 덴드리머의 구조적 특성으로부터 발생하는 독특한 성질에 주목한다. (*Macromolecules* 1990 23, 912; *Adv. Mater.* 1996 8, 494).

<5> 한편, 비선형 광학현상을 보이는 물질가운데 고분자 메질에 유기 단분자의 분산을 통한 소재(*Chem. Mater.*

1999, 11, 1966)는 고분자 매질 속의 단분자의 유동성으로 인해 열적 안정성이 떨어지고 또한 유기 단분자들의 엉김 등으로 인해 광손실의 중요한 원인이 됨으로써 사용에 한계를 보여 주고 있다. 이에 비해 비선형성을 갖는 유기 단분자를 고분자화 함으로써 고분자의 가공 특성의 장점을 갖는 소재의 개발은 매우 바람직한 방향으로 받아 들여 지고 있다. 이 비선형 고분자는 단분자가 결합되는 방법에 따라 주사슬, 결사슬로 나뉜다. 이와 함께 기존의 선형 고분자와는 다르게 앞서 언급한 덴드리머 형태의 정렬이 매우 규칙적이고 화학적으로 결합이 완벽한 거대 단분자형 고분자를 개발하여 여러 응용분야에서 이를 이용해 보고자 연구를 진행하고 있다.(us5,659,010; us5,496,899; us6,001,958; J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3174; Thin Solid Films 1998, 331, 248). 주사슬 고분자의 경우 비선형성을 갖는 단분자 발색단을 직접 중합 단분자로 사용하기에 합성이 비교적 어렵고 형성된 고분자의 삼차원적 정렬의 효율이 낮은 단점이 있다. 결사슬 고분자의 경우는 중심이 되는 고분자에 주로 발색단 분자를 결가지로 붙이는 방법을 사용하는데 이 경우 고분자를 직접 화학 반응에 참여 시켜야 하는 어려움이 있고 또한 주사슬에 결가지로 발색단이 위치함으로써 발색단 정렬에 있어 비교적 유리한 구조를 갖고 있다. 덴드리머 물질은 삼차원적으로 매우 대칭적이고 말단에 도입되는 관능기들에 따라 물질의 특성을 달리 할 수 있다는 장점과 함께 구조적 분자설계를 잘 이용하면 발색단 분자 사이를 완전히 분리 시킬 수도 있다. 고분자 물질에 있어 도입되는 발색단 분자들이 어느 정도 이상의 함유량을 초과하면 발색단사이의 정전기적인 작용으로 엉김 현상이 일어나 비선형성을 떨어지거나 광손실이 유발되기 때문에 최근에 덴드리머를 이용하여 이를 개선할 수

있음을 증명하는 사례들이 발견되고 있다.(Appl. Phys. Lett. 2000, 77(24), 3881)

- <6> 본 발명은 우수한 광학적 특성을 갖는 소재 개발에 관한 것으로, 이를 광소자 제조에 사용할 수 있게 단점이 보완된 물질 구조 및 그 제조 방법에 있어 신규하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

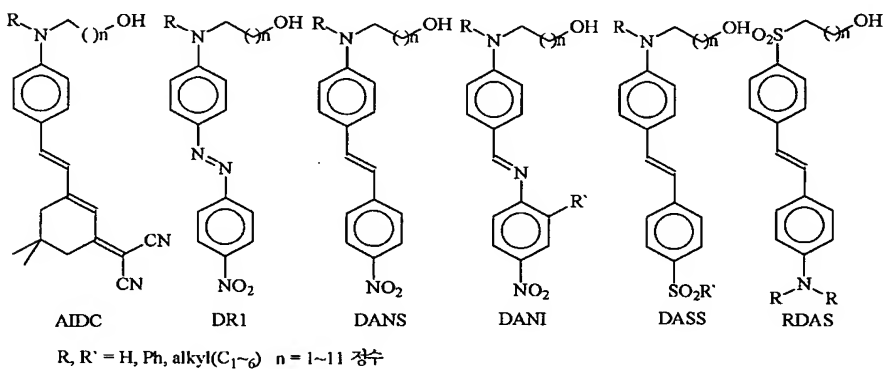
- <7> 본 발명은 유기광학 소재로서 덴드리머 구조를 갖는 물질을 개발하고 그 특성을 이용하여 광 소자 제작에 이용하고자 하는 것으로, 이를 위하여 선형 및 비선형 광학특성을 갖는 유기 색소를 덴드리머 형태의 거대 고분자 구조를 갖는 신규한 소재를 개발하는데 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

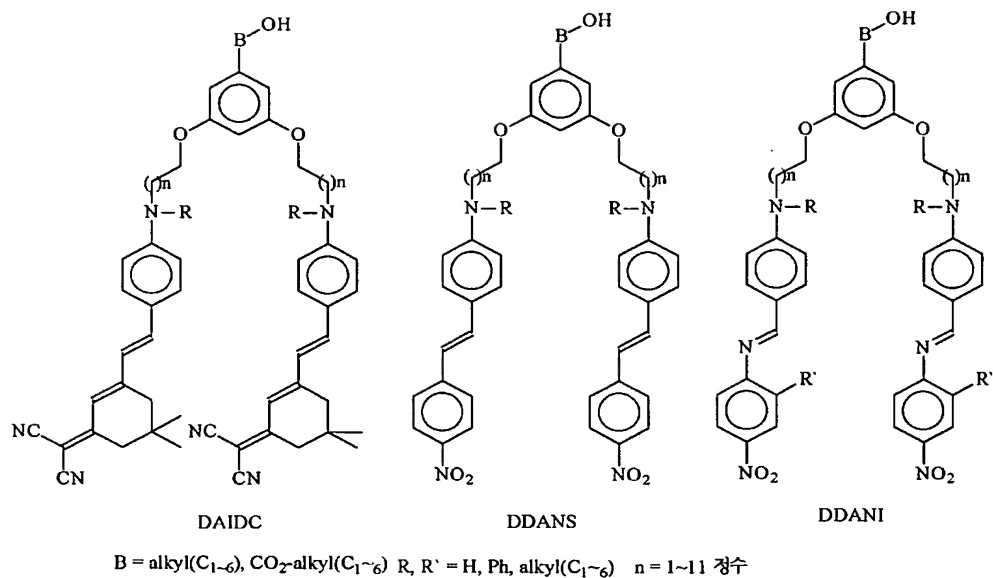
- <8> 본 발명은 기존에 알려진 유기 발색단을 사용하고 이들을 분자적 조합에 의한 매우 대칭적인 구조로 변형시켜 비선형 광학 효과를 향상시키고자 하는데 목적이 있다. 기존의 곁가지형 비선형 고분자의 낮은 비선형 광학효과를 개선 시키고 아울러 손님-주인계의 물질 혼합에 의한 불안정한 조합을 없애기 위하여 환상의 거대 단분자 발색단 분자를 형성시키고 또한 이를 고분자 매질을 사용하지 않고 직접 사용함으로써 순수한 덴드리머 물질만을 광학재료로 사용하고자 한다.

<9> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1과 화학식 2로 표시되는 일반적인 유기발색단 화합물과 화학식 3, 화학식4(G3-1), 화학식5(G4-2), 화학식6(G4-3), 화학식7(G3-4) 및 반응식 2(G1-2, G1-3), 반응식 4(G2-2, G2-3), 반응식 5(G3-2, G3-3), 반응식6(G1-1), 반응식 7(G2-1), 반응식 8(G1-4, G2-4)에 나타난 구조를 갖는 덴드리머 전구체 화합물을 제공한다. 또한, 이들 전구체 화합물(G1-1, G2-1, G3-1, G1-2, G2-2, G3-2, G1-3, G2-3, G3-3, G1-4, G2-4, G3-4, G4-2, G4-3)은 화학식1과 화학식 2에 나타난 다양한 유기 발색단과 화학 결합을 통하여 반응식 9, 10, 11, 12, 13, 14에서 보이는 실례처럼 최종 비선형 광학물질이 합성 된다.

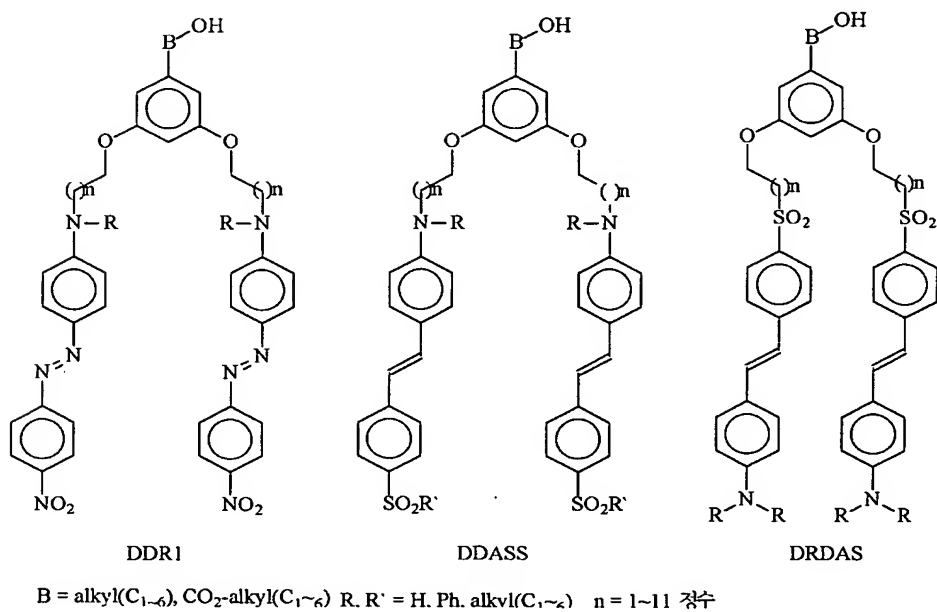
<10> 【화학식 1】



<11> 【화학식 2】

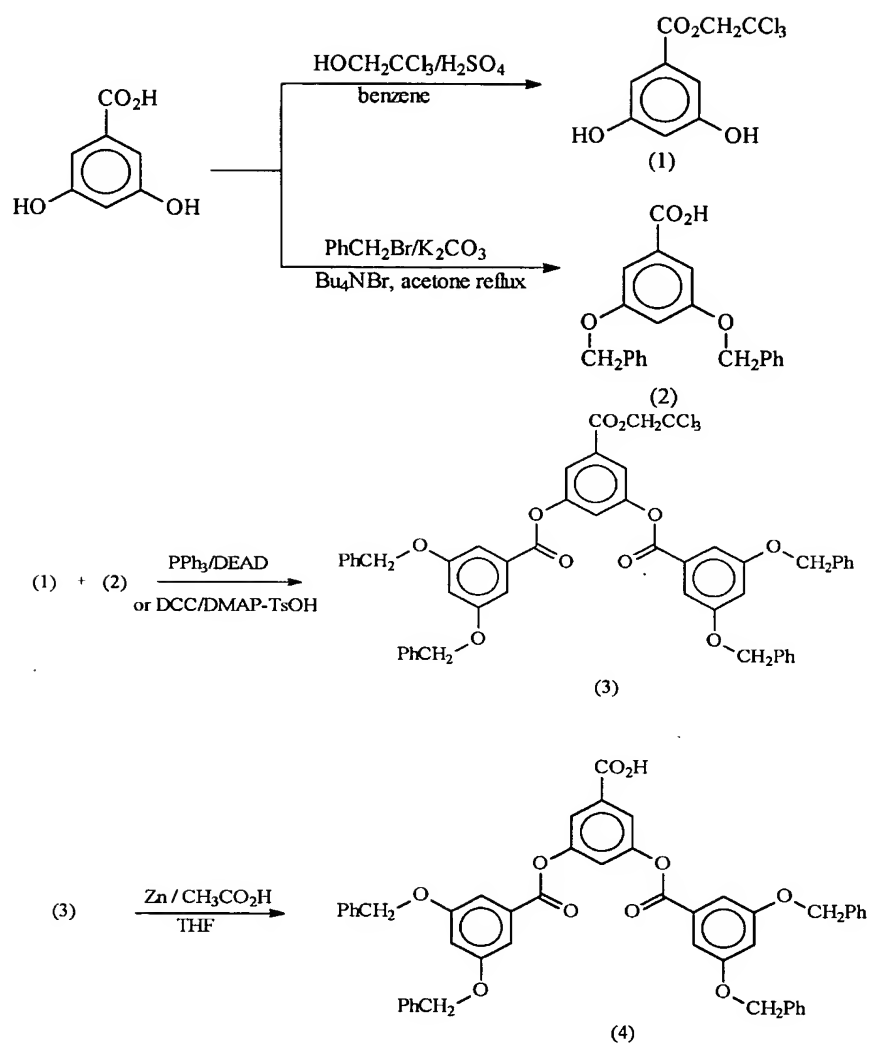


<12> 【화학식 3】

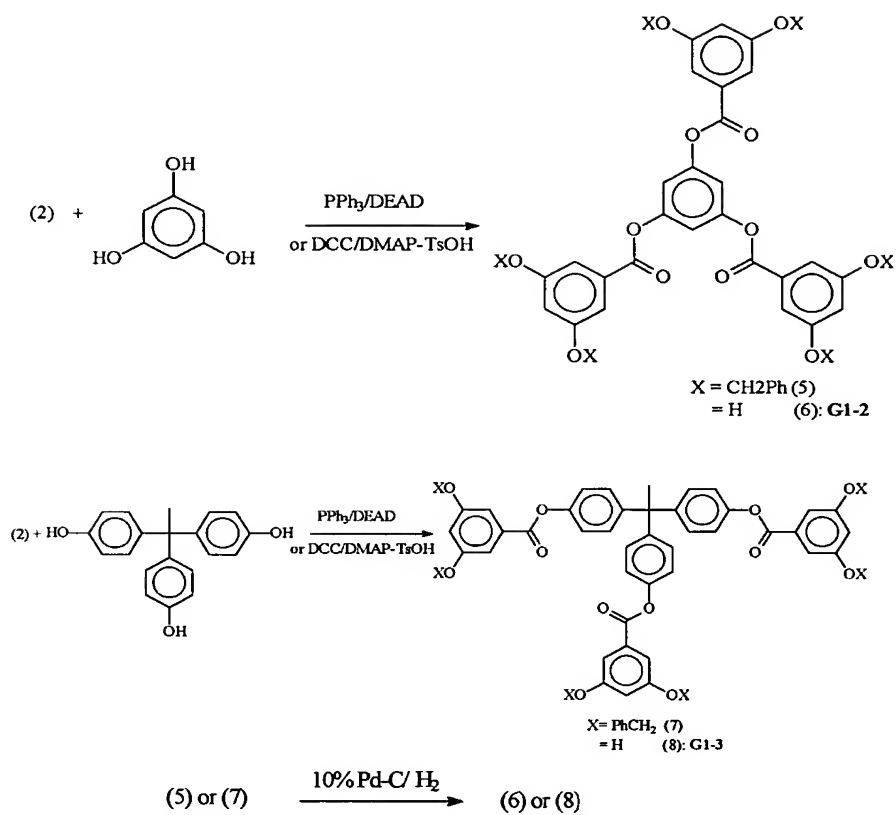


<13> Dendrimer 구조물 전구체로서 외각에 다수의 페놀성 OH작용기를 함유하고 골격 형성은 에테르와 에스테르 결합으로 이뤄진 G1-1, G1-2, G1-3, G2-1, G2-2, G2-3, G1-4, G2-4로 표시된 거대 단분자 물질.

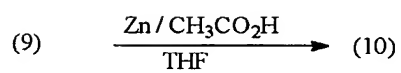
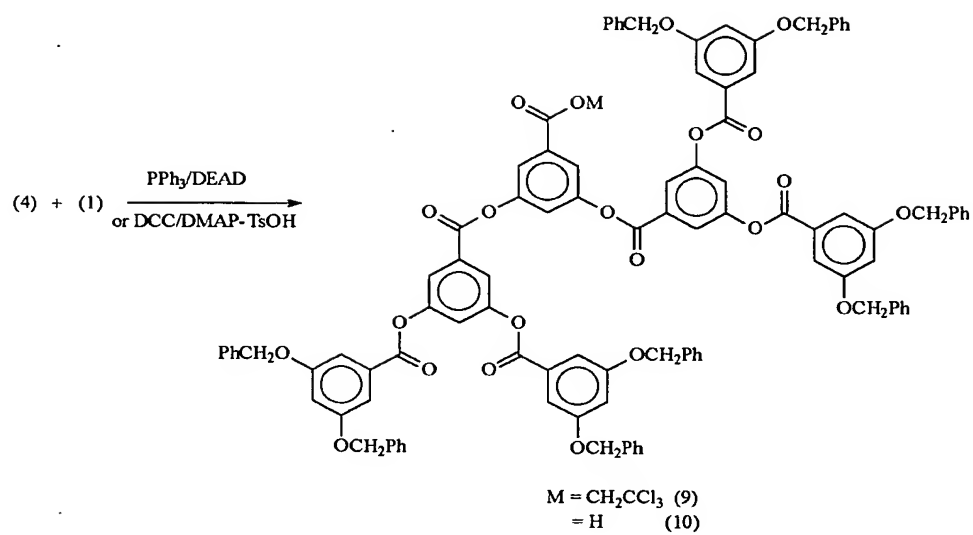
<14> 【반응식 1】



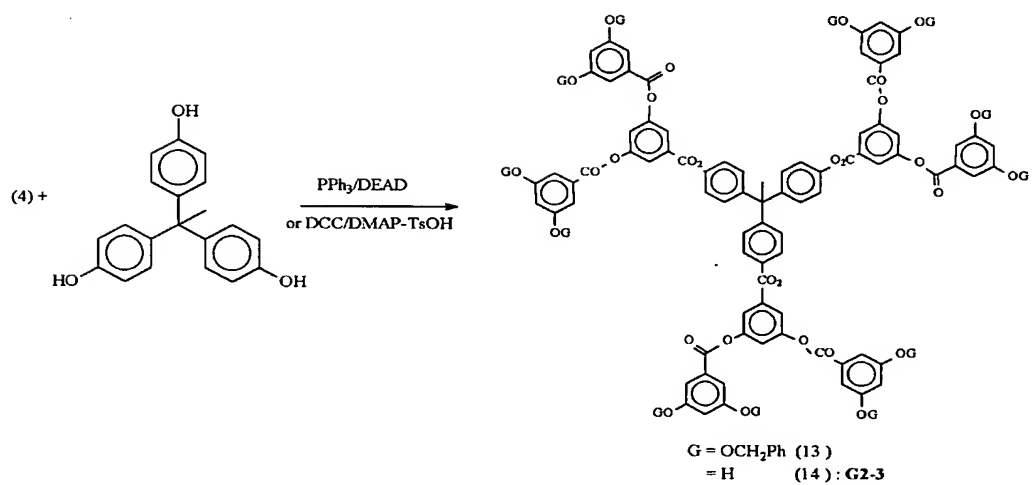
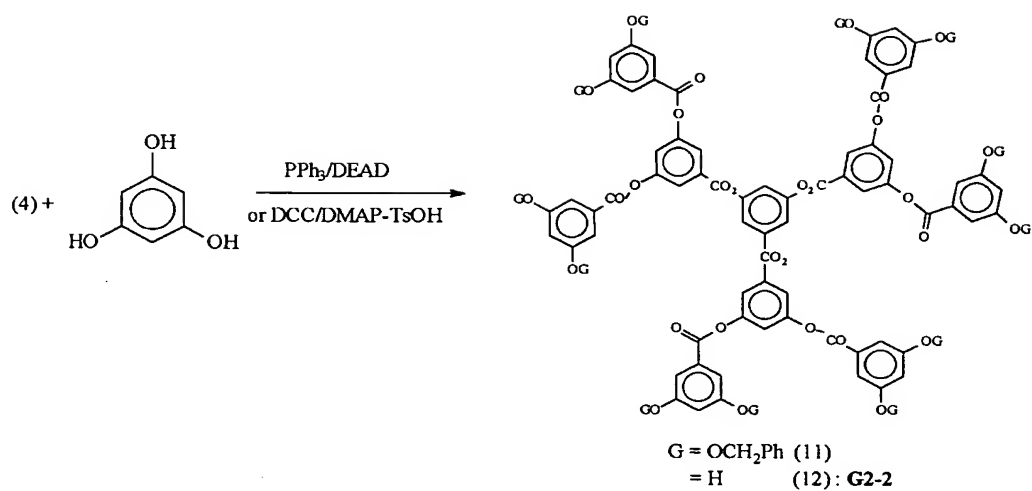
<15> 【반응식 2】



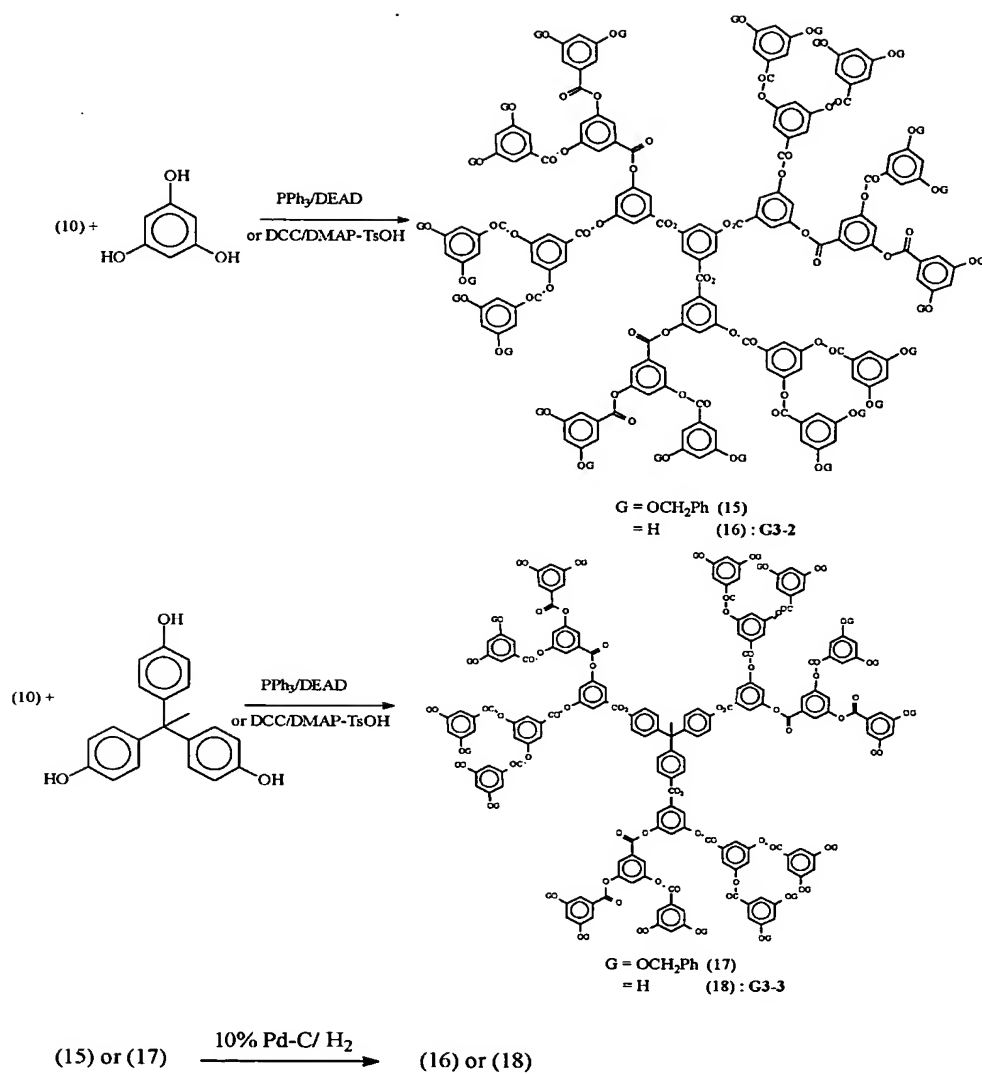
<16> 【반응식 3】



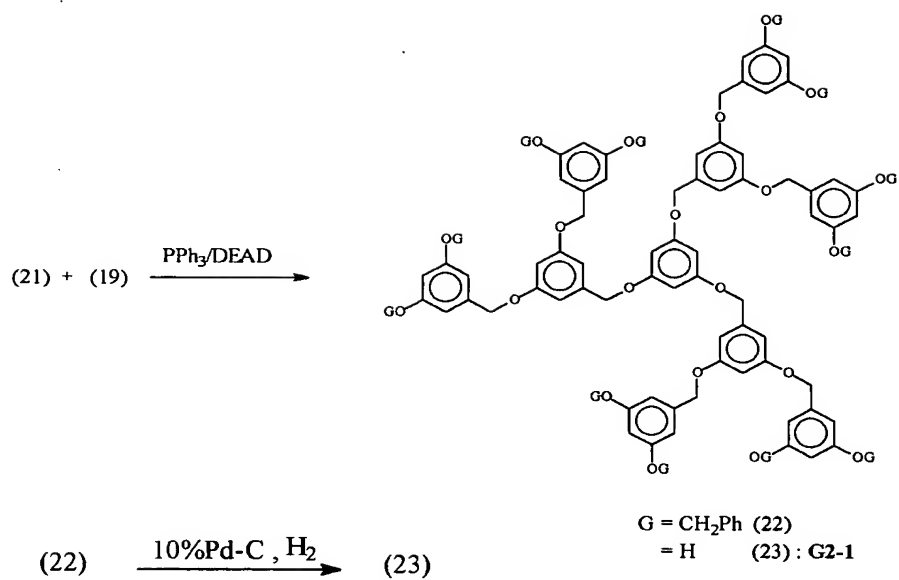
<17> 【반응식 4】



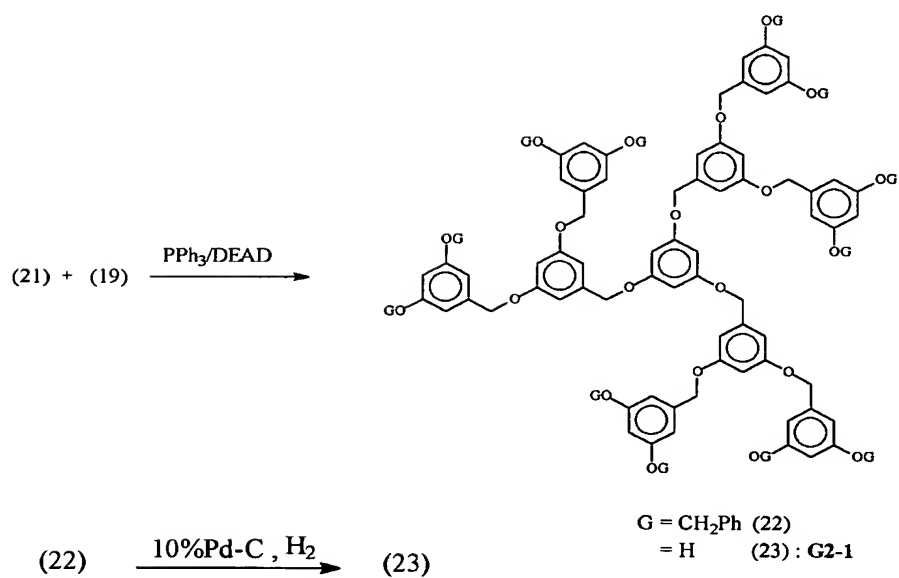
<18> 【반응식 5】



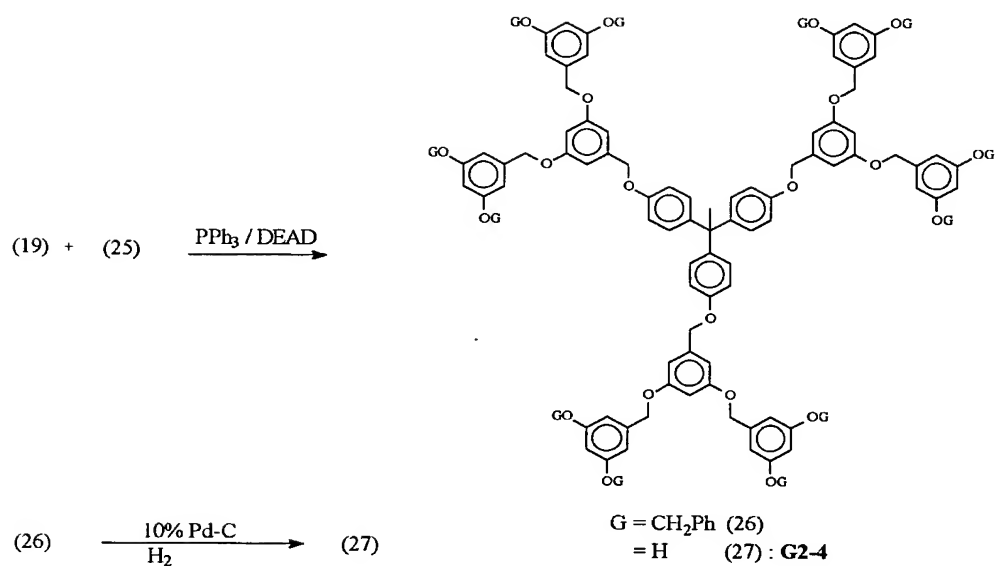
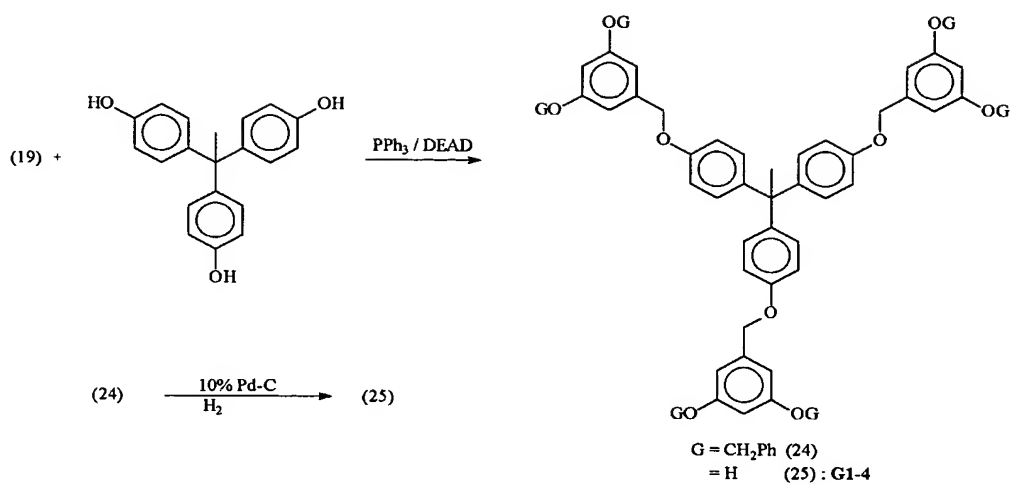
<19> 【반응식 6】



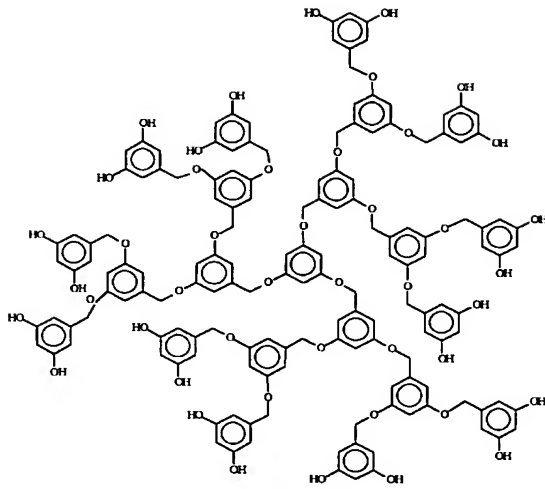
<20> 【반응식 7】



<21> 【반응식 8】

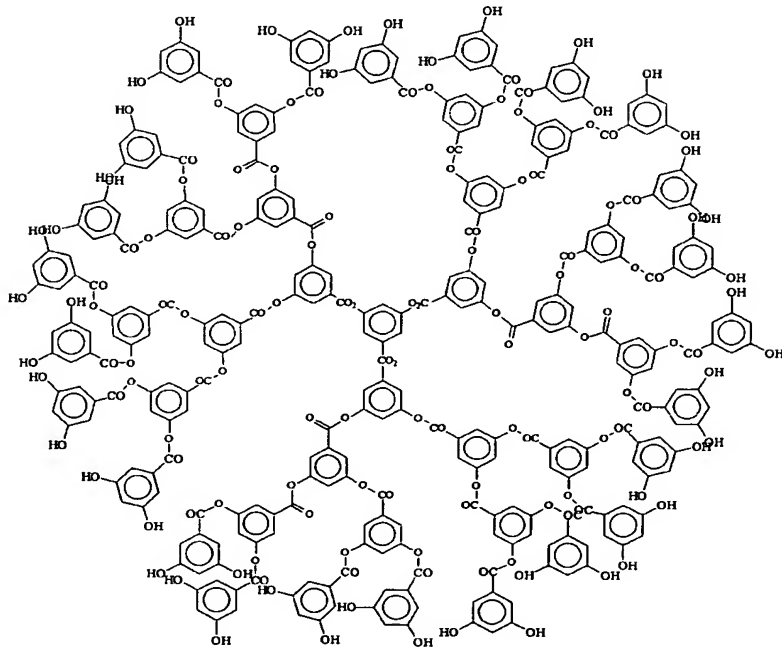


<22> 【화학식 4】



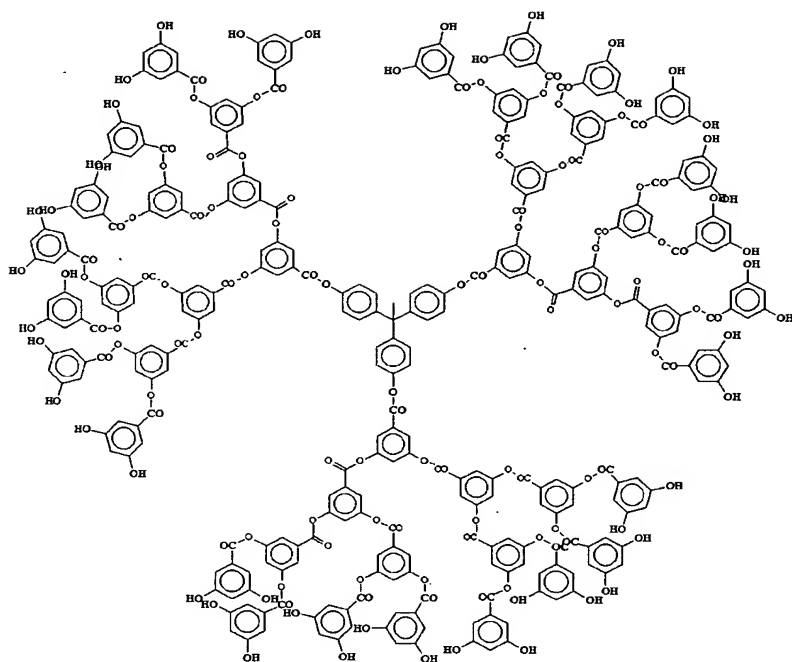
(28) : G3-1

<23> 【화학식 5】



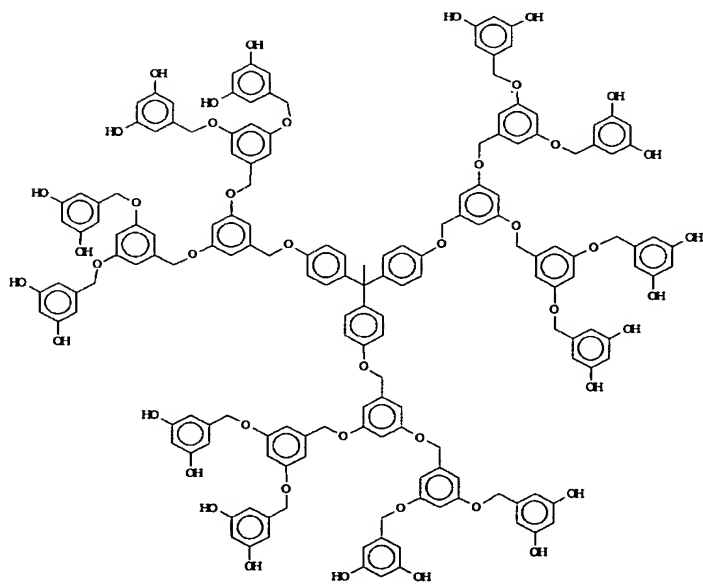
(29) : G4-2

<24> 【화학식 6】



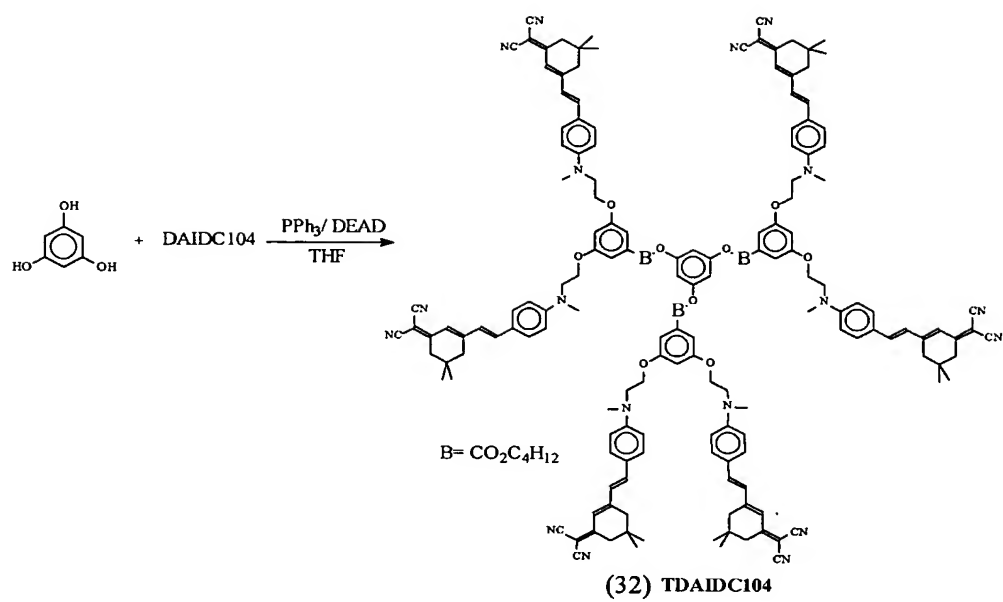
(30) : G4-3

<25> 【화학식 7】

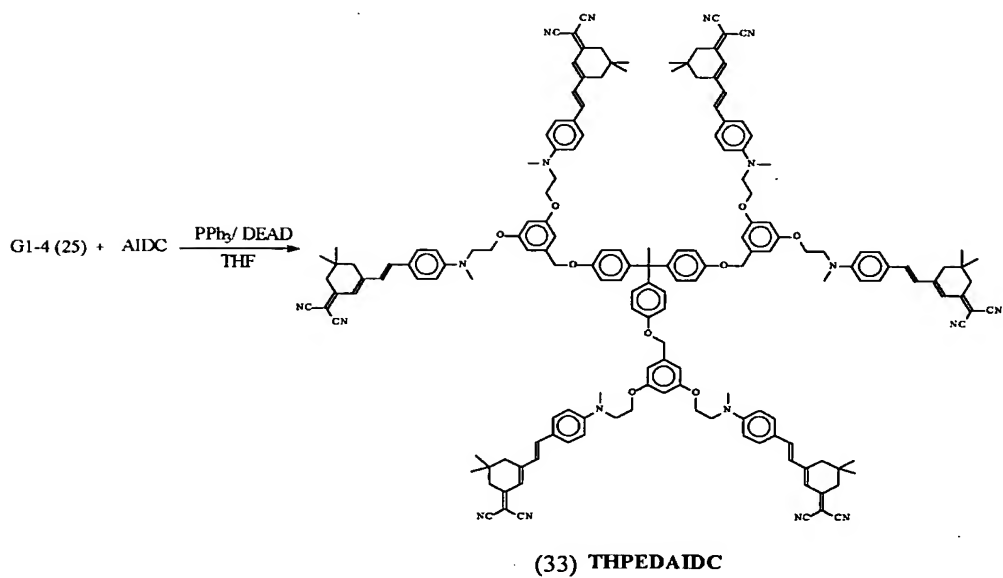


(31) : G3-4

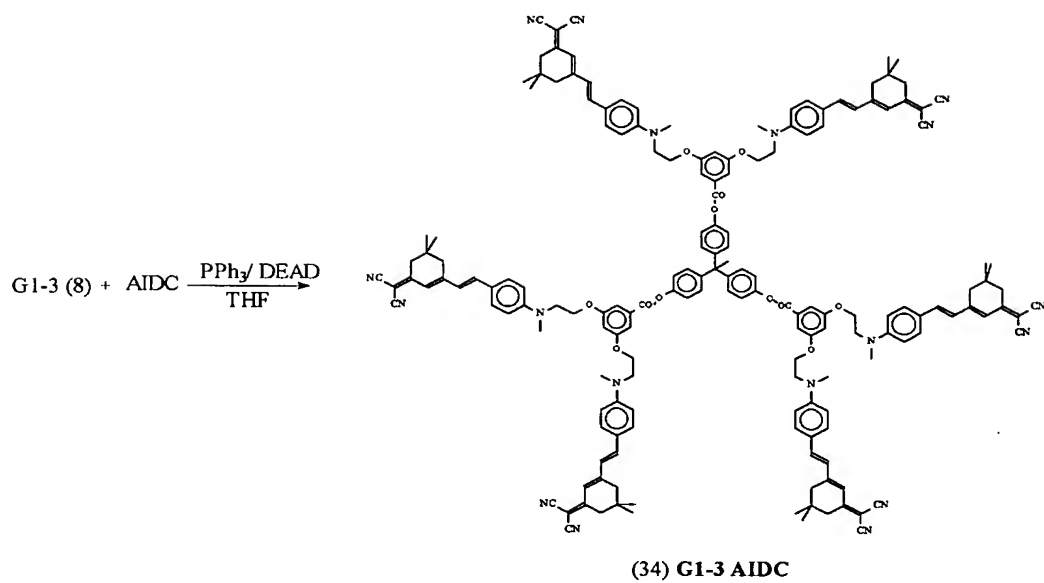
<26> 【반응식 9】



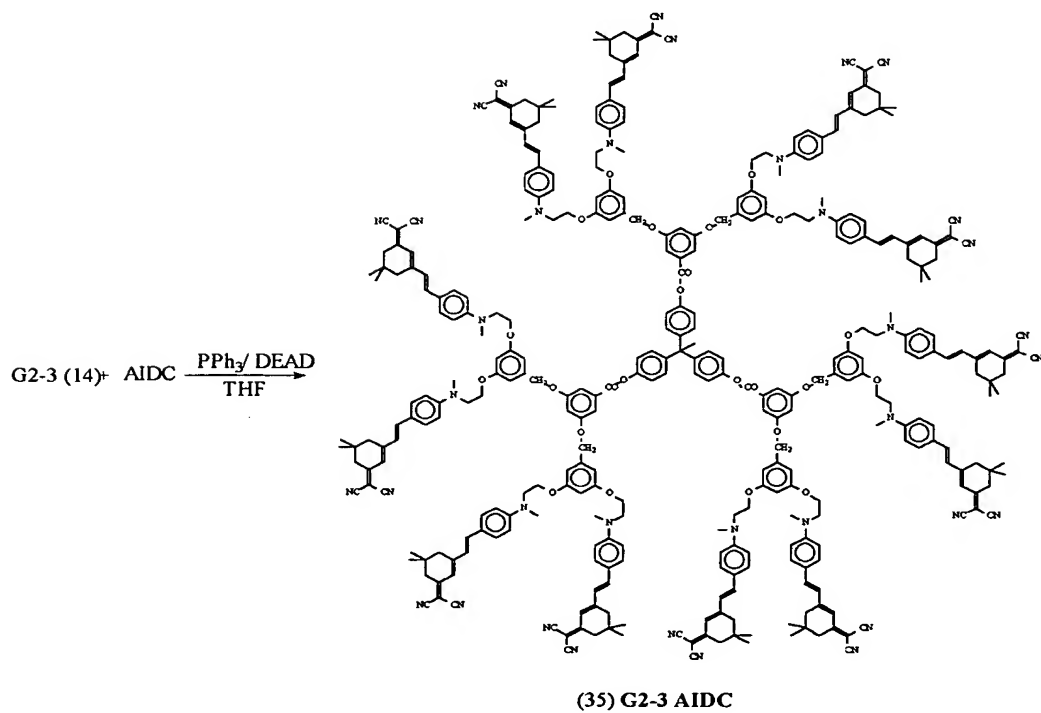
<27> 【반응식 10】



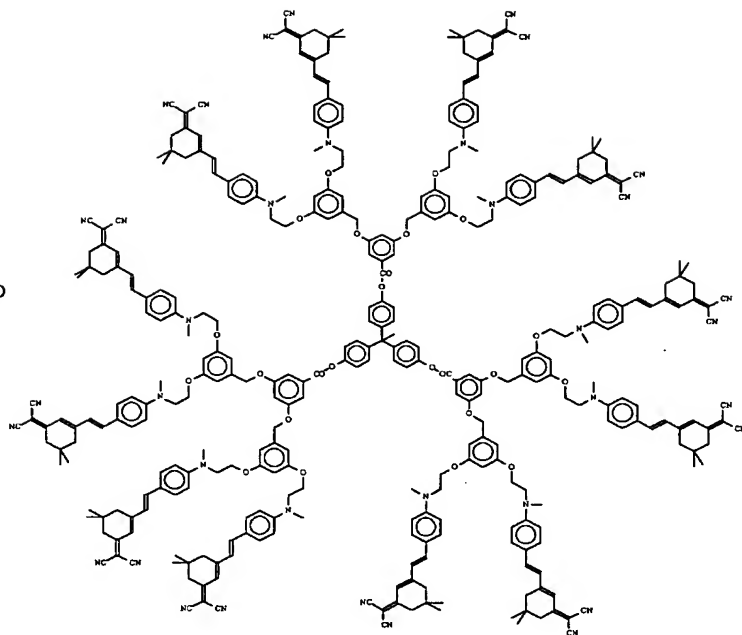
<28> 【반응식 11】



<29> 【반응식 12】

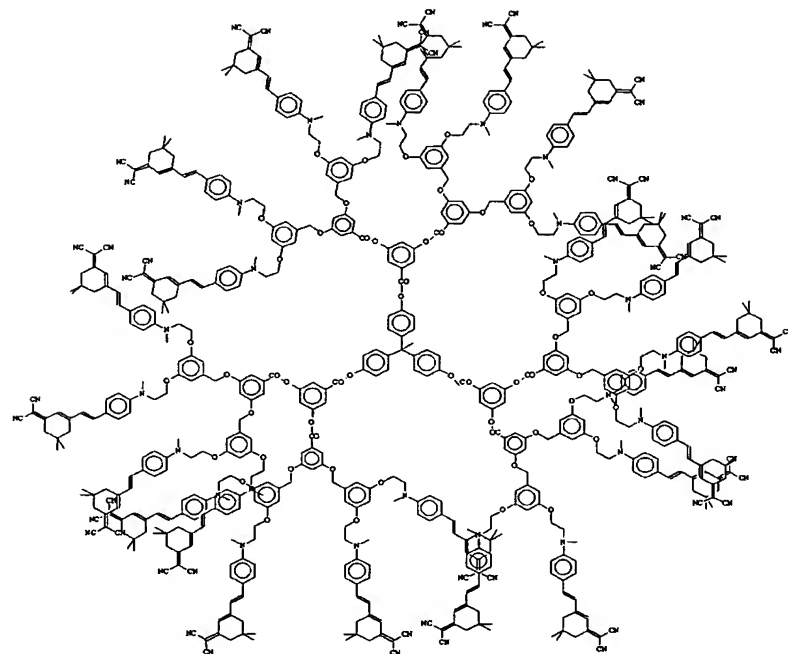


<30> 【반응식 13】



(36) G1-3 DAIDC

<31> 【반응식 14】



(37) G2-3 DAIDC

<32> 본 발명에서 사용된 덴드리머 구조의 반복단위를 형성하기 위한 일례로 [반응식1]을 통해 3,5-디히드록시 벤조산을 사용하였다. 벤조산기의 보호를 위해서 트리클로로에탄올을 사용하였고, 페놀기의 OH는 벤질그룹을 사용하였다. 화합물 (1)과 (2)의 결합은 촉매량의 산 존재하에서 짝지음결합 시약에 의해 에스테르화하였다. 이 결합은 역시 트리페닐포스핀과 DEAD(diethyl azodicarboxylate)를 사용하는 Mitsunobu 반응에 의해서도 얻을 수 있지만 후자의 경우 산무수물의 부반응이 병행되어 분리 정제에 다소 문제점을 주었다. 형성 물질의 벤조산보호기는 아연을 사용하여 탈보호반응을 하였다. 덴드리머 구조형성을 위하여 핵이 되는

구조가 평면일 경우 1,3,5-트리하이드록시 벤젠을 사용하여 [반응식 2]에서 처럼 짝지음 결합을 통하여 구조를 형성시키고 백금촉매하에서 수소첨가에 의한 탈벤질 반응을 시킴으로써 광학 덴드리머 골격을 형성하는 전구체인 G1-2를 합성하였다. 유사하게 핵심 물질이 SP3 구조를 갖는 경우 1,1,1-트리하이드록시페닐 에탄을 사용하여 출발하여 G1-3의 광학 덴드리머 전구체를 얻을 수 있었다. 보다 높은 차원의 덴드리머 구조를 위하여 수렴형식의 합성 방법을 이용하였고 [반응식 1]에서 얻어진 물질을 이용하고 반응을 반복하여 [반응식 3]에서 보인 형식으로 합성하였다. 이를 통하여 얻어진 물질을 [반응식 2]의 짝지음 반응과 같은 경로를 통하여 [반응식 4]에서 보인 2세대 광학 덴드리머 전구체(G2-2, G2-3)를 제조하였다. 이와 유사하게 3세대 광학덴드리머 전구체(G3-2, G3-3) 합성을 [반응식 5]와 같이 만들 수 있었다.

<33> 상기 에스테르 결합을 기본으로 하는 덴드리머 외에 에테르 결합을 갖는 덴드리머 합성을 위해 3,5-디하이드록시벤질알코올을 사용하였다. 페놀성 OH와 벤질 알코올의 선택적 보호를 위하여 역시 벤질기를 사용하였다. 이로써 덴드리머 구조의 핵심 물질이 평면인 경우와 SP3의 구조를 갖는 물질인 경우 각각 1,3,5-트리하이드록시 벤젠 와 1,1,1-트리하이드록시페닐 에탄을 사용하여 반응식 6-8을 통하여 G1-1, G2-1, G1-4, G2-4등을 제조할 수 있었다. 상세히 기술되지 않은 다양한 고차원의 덴드리머 구조의 물질들의 합성은 위와 같은 단순 반복 작업을 통하여 쉽게 얻을 수 있었고 이들은 구조적 확인 작업은 핵자기 공명 분광학을 통하여 진행하였고, 아울러 겔투과 크로마토그래피를 통하여 분자량 분포가 이론적인 값과 일치하는 1의 값에 수렴하였다.

<34> 상기 서술한 바와 같이 얻어진 다양한 광학 덴드리머 전구체는 분자의 말단에 페놀성 OH가 높은 밀도로 고루 분포하고 있다. 이에 전술한 크로모포 화학식 1 및 화학식 2에 나타난 발색단 분자를 화학 반응을 통하여 도입하여 최종 광학 덴드리머 물질을 얻을 수 있다. 하기 실시예는 대표적인 몇몇 광학 덴드리머 합성에 대한 좀 더 상세히 설명한다.

<35> [실시예 1]

<36> 3,5-디히드록시벤조산(15.9g)과 1,1,1-트리클로로에탄올(18g)을 1g의 황산과 함께 벤젠용매하에서 2일간 환류시켜 벤조산작용기를 에스트로 보호하였다 (1). 한편, 3,5-디히드록시벤조산은 브로모메칠벤젠과 탄산칼륨 존재하에 반응하여 페놀성 OH를 보호 반응하였다(2). 이렇게 하여 얻어진 각각의 물질 (1)와 (2)를 각각 2.86g, 7.02g을 5.8g의 트리페닐포스핀을 함유한 무수 테트라히드로퓨란에(60mL)에 녹이고 0°C에서 DEAD(diethyl azodicarboxylate)-3.5mL를 천천히 첨가시켜 반응 시켰다. 약 1시간 상온에서 교반한 후 용매를 2/3정도 가압 증류시킨 후 메탄올에 떨어뜨려 백색 분말(3)을 얻었다. 얻어진 물질(6.6g)을 약 3배 당량의 아연 가루와 아세트산-테트라히드로퓨란(30mL-30mL)에 녹인 후 얻어진 슬러리를 격렬하게 18시간 교반하였다. 이후 녹지 않는 부유물을 제거하고 에틸아세테이트에 녹인후 물로 충분히 씻고 말려 백색의 분말(4)을 얻는다.

<37> $^1\text{H-NMR}$ (400MHz; 용매: DMSO- d_6 ; δ ppm) 7.80(s, 2H), 7.65(s, 1H), 7.47-7.30(m, 24H), 7.06(s, 2H), 5.15(s, 8H, benzyl), 3.39(br, 1H, -OH).

<38> ^{13}C -nmr (용매: DMSO-d₆; δ ppm) 165.77, 163.91, 159.65, 151.02, 136.59, 133.17, 130.49, 128.50, 127.99, 127.69, 120.59, 120.44, 108.70, 107.82, 69.72.

<39> [실시예 2]

<40> 위에서 얻어진 물질(2)와 혹은 물질(4)를 3.6당량을 취하여 1,1,1-트리히드록시페닐 에탄을 잘 정제된 아세톤에 녹인다. 4-디메틸아미노피리딘과 톨루엔 술폰산과 당량 반응에 의해 얻어진 고체화물(DPTS) 1.5당량과 디시클로 헥실카르보디이미드(DCC) 3.6당량을 질소 조건하에서 아세톤 용액에 첨가한 후 상온에서 약 2일간 교반한다. 생성된 슬러리를 여과시켜 고체물을 제거하고 아세톤을 2/3정도 제거한 다음 메탄올에 떨어뜨려 정제한다. 얻어진 물질 (7) 혹은 (13)을 디크로로메탄에 완전히 녹인 후 같은 양의 메탄올을 첨가하고 초산 3방울을 첨가한 후 10%Pd-C 을 무게비로 5%가량 첨가한다.

<41> 고압의 반응기를 이용하여 약 10~15 기압의 수소하에서 약 1일 반응 시킨다. 얻어진 물질을 여과시켜 Pd-C을 제거하고 셀라이트를 이용하여 정제한다. 소량의 메탄올에 완전히 녹인 다음 과량의 에틸에테르를 이용하여 저온에서 재결정 한다.

<42> G1-3(8) : ^1H -nmr (400MHz; 용매: acetone-d₆; δ ppm) 8.75(s, 6H, OH), 7.25(m, 12H), 7.16(s, 6H), 6.66(s, 3H), 3.23(s, 3H, CH₃).

<43> ^{13}C -nmr (용매: acetone-d₆; δ ppm) 165.37, 159.61, 150.33, 147.22, 132.29, 130.40, 122.14, 109.08, 108.63, 52.46, 31.05.

- <44> G2-3(14) : ^1H -nmr (400MHz; 용매: DMSO-d₆; δ ppm) 9.79(s, 12H, OH), 7.96(s, 6H), 7.72(s, 3H), 7.32(d, 6H, J=8.7Hz), 7.21(d, 6H, J=8.7Hz), 7.02(s, 12H), 6.56(s, 6H), 2.35(s, 3H, CH₃).
- <45> ^{13}C -nmr (용매: DMSO-d₆; δ ppm) 164.40, 163.21, 158.82, 151.46, 148.76, 146.41, 131.25, 130.04, 129.51, 121.44, 121.07, 108.30, 107.95, 51.53, 33.51.
- <46> [실시예 3]
- <47> 광학덴드리머 전구체 G1-3(8) 0.69g과 6.3당량(4.85g)의 크로모포DAIDC(화학식2에서 B=CH₂, R=CH₃, n=1)을 무수 테트라히드로퓨란(40mL)에 충분히 녹인 후 질소 조건에서 8.4당량의 트리페닐포스핀(2.12g)을 첨가한 다음 DEAD(1.34mL)을 2시간 동안 30분 간격으로 1/4씩 첨가시켰다. 상온에서 1일 교반한 뒤 메탄올(0.3L)에 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 얻어진 물질을 공기 건조한 후 다시 테트라히드로퓨란에 12% 무게비로 녹인 후 다시 메탄올에 재침전하여 여분의 크로모포와 반응 부산물들을 제거하였다. 얻어진 붉은 분말 G1-3DAIDC (34)은 진공건조하여 사용하였다.
- <48> ^1H -nmr (400MHz; 용매: CDCl₃; δ ppm) 7.36(m, 28H), 7.23-7.10(m, 13H), 6.99-6.95(m, 15H), 6.81-6.66(m, 49H), 6.54(s, 12H), 6.34(s, 6H), 4.95(s, 12H, -PhCH₂-O), 4.11(br s, 24H, OCH₂CH₂N), 3.77(br s, 24H, OCH₂CH₂N), 3.05(s, 36H), 2.48(s, 24H), 2.38(s, 24H), 2.26(s, 3H), 1.00(s, 72H).

- <49> UV 흡수 스펙트럼: $\lambda_{\max} = 505\text{nm}(\text{CHCl}_3)$
- <50> 유리전이온도(T_g , DSC열분석)= 165°C
- <51> [실시예 4]
- <52> 광학덴드리머 전구체 G2-3(14) 0.505g과 13.2당량(3.5g)의 크로모포DAIDC(화학식2에서 $B=\text{CH}_2$, $R=\text{CH}_3$, $n=1$)을 무수 테트라히드로퓨란(30mL)에 충분히 녹인 후 질소 조건에서 14.4당량의 트리페닐포스핀(1.25g)을 첨가한 다음 DEAD(0.77mL)을 8시간 동안 30분 간격으로 1/4씩 첨가시켰다. 상온에서 1일 교반한 뒤 메탄올(0.3L)에 서서히 떨어뜨려 침전시켰다. 얻어진 물질을 공기 건조한 후 다시 테트라히드로퓨란에 12% 무게비로 녹인 후 다시 메탄올에 재침전하여 여분의 크로모포와 반응 부산물들을 제거하였다. 얻어진 붉은 분말 G2-3DAIDC (37)은 진공 건조하여 사용하였다.
- <53> ^1H -nmr (400MHz; 용매: CDCl_3 ; δ ppm) 7.91-7.25(m, 56H), 7.23-7.10(m, 15H), 6.99-6.93(m, 24H), 6.81-6.53(m, 99H), 6.54(m, 25H), 6.33(s, 24H), 4.95(s, 24H, $-\text{PhCH}_2\text{-O}$), 4.09(br s, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.75(br s, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.08(s, 72H), 2.53-2.18(m, 99H), 0.99(s, 144H).
- <54> UV 흡수 스펙트럼: $\lambda_{\max} = 505\text{nm}(\text{CHCl}_3)$
- <55> 유리전이온도(T_g , DSC열분석)= 145°C
- <56> [실시예 5]
- <57> 실시예3및 4에서 얻은 대표적인 광학 고분자 덴드리머 물질 1g을 약 15질량%의 용액을 만들기 위해 1,2,3-크리크로로프로판 용매(20g)에 약 10시간 동안 충

분히 녹였다. 이후 이 용액을 0.2 μ m의 다공질 폴리머 여과층(PTFE)을 통과하여 미세한 입자를 모두 제거하였다. ITO유리 기판에 회전 성형(600rpm/20sec)을 하고 이를 150°C진공하에서 10시간 건조하여 약 2 ~ 3 μ m의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 이 필름 상단에 금을 진공 증착(0.1 μ m)시켜 상부 전극을 만들었으며 이로부터 물질의 광학적 성질을 조사하기 위하여 전기광학계수 측정을 하였다.

<58> 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 반응식에 의하여 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다.

<59> 본 발명은 새로운 형태의 고분자 구조를 갖는 비선형광학 물질을 개발하고자 하는데 있다. 기존의 비선형광학 물질이 단분자의 결정구조나 고분자내에 분산된 구조 혹은 선형 폴리머에 결사슬로 연결된 구조였으나, 본 발명에서 언급한 구조는 덴드리머 형태의 삼차원적 형태를 갖는 구형의 구조를 이루고 있다. 덴드리머 구조는 단분자이지만 높은 분자량을 갖고 이로써 단분자의 결정 성질 보다는 고분자의 물성을 갖는 독특한 성질을 지니고 있으며, 외각에 높은 결합 능력을 함유하고 있어 비선형 광학 발색단을 도입이 용의 하였으며, 선형 고분자에서는 거의 불가능한 물질내 발색단의 농도를 최대 78%로 매우 높일 수 있었다. 선형 고분자의 말단기 등에 불완전한 요소 등을 완전히 제거한 완벽한 구조를 갖고 있기 때문에 열적 광학적 안정성이 향상될 수 있었다. 개발된 비선형 광학 덴드리머는 저차수의 간단한 구조로부터 고차수의 보다 큰 분자를 합성적 방법을 통하여 순차적으로 제어 할 수 있었고 덴드리머 골격을 이룬 구조는 에스테르

나 에테르와 같은 간단하면서도 안정된 결합으로만 형성되어 있기 때문에, 특히 광통신 소재로서 부과적인 광손실이 적은 특성을 갖고 있다.

<60> 【표 1】

광학덴드리머의 전기광학 계수 측정 Dendrimer	Tp(poling temp) optimized	EO-coefficient, r_{33} (pm/V)		Dye(AIDC) content, %
		100V/ μm	150V/ μm	
TDAIDC104	133 °C	26.6	36.2	76
THPEDAIDC	165 °C	19.6	28.0	78
G1-3AIDC	160 °C	19.0	-	77
G1-3DAIDC	170 °C	29.3	43.4	77
G2-3AIDC	165 °C	21.0	-	75
G2-3DAIDC	170 °C	19.5	25.7	76

<61> 위 표는 몇몇 광학덴드리머의 광 특성측정을 하여 얻은 결과이다. 접촉식 전기장 배열(electric contact poling)시 가장 효과적인 온도(Tp)가 측정되었으며 합성된 덴드리머내에 존재하는 이론적인 발색단 AIDC의 양을 무게비로 계산된 결과를 정리하였다. TDAIDC104의 경우 유리전이 온도가 상대적으로 낮아지는 경향을 보이는데 이는 덴드리머 골격에서 사슬형 알킬 연결부분이 존재 하기 때문이고 전기장하에서 배열시 적정 온도조건이 다른 물질에 비해 낮게 나타났다. 전기광학 계수는 가해진 전기장에 따라 광학계수가 비례하는 일반적인 경향을 이 물질들에서도 발견 되었으며 덴드리머특성인 이들 물질들은 특별한 환경(질소, 아르곤 등)이 아닌 공기중에서도 고전장하에서 높은 안정성을 보였다.

<62> 도 1에서 광학덴드리머(G1-3DIADC)의 전기장 세기에 따른 전기광학계수를 그래프로 나타내었다.

<63> 표1에서 얻어진 값에 대한 신뢰성 및 안정성을 측정하기 위하여 전기장하에서 배열된 덴드리머 필름을 몇몇 온도 조건하에서 장시간 방치하면서 광학계수 측정이 이뤄졌다. 기존의 덴드리머 물질은 구조적 특징에 따라 낮은 유리전이 온도를 나타내는 경향이 있는데 본 발명에서 얻어진 물질은 대부분이 비교적 높은 유리전이 온도를 나타내었다. 이는 전장배열된 물질이 온도조건에서 안정성이 향상됨을 의미하고 이러한 경향은 다음의 그래프에서도 잘 나타나 있다. 그래프 2에서 낮은 유리전이온도를 갖는 TDAIDC104를 제외한 다른 덴드리머 물질들은 초기에 약10~15%의 손실이 발생된 후 안정성을 유지 하였다. 100℃에서 얻어진 안정성 실험에서는 다소 많은 손실이 발생하여 TDAIDC104의 경우 약 초기값의 80%가 환원되었고 다른 물질들은 약 30~40%의 손실이 있었으나 일정한 시간이후 안정된 상태를 유지 하였다.

<64> 도 2에서 배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 온도에 따른 안정성(80℃)그래프를, 도 3에서 배향된 광학 덴드리머의 전기광학계수의 온도에 따른 안정성(100℃) 그래프를 나타내었다.

【발명의 효과】

<65> 본 발명은 새로운 형태의 고분자 구조를 갖는 비선형광학 물질을 개발하고자 하는데 있다. 기존의 비선형광학 물질이 단분자의 결정구조나 고분자내에 분산된 구조 혹은 선형 폴리머에 결사슬로 연결된 구조였으나, 본 발명에서 언급한 구조는 덴드리머 형태의 삼차원적 형태를 갖는 구형의 구조를 이루고 있다. 덴

드리머 구조는 단분자이지만 높은 분자량을 갖고 이로써 단분자의 결정 성질 보다는 고분자의 물성을 갖는 독특한 성질을 지니고 있으며, 외각에 높은 결합 능력을 함유하고 있어 비선형 광학 발색단을 도입이 용의 하였으며, 선형 고분자에서는 거의 불가능한 물질내 발색단의 농도를 최대 78%로 매우 높일 수 있었다.

선형 고분자의 말단기 등에 불완전한 요소 등을 완전히 제거한 완벽한 구조를 갖추고 있기 때문에 열적 광학적 안정성이 향상될 수 있었다. 개발된 비선형 광학

덴드리머는 저차수의 간단한 구조로부터 고차수의 보다 큰 분자를 합성적 방법을 통하여 순차적으로 제어 할 수 있었고 덴드리머 골격을 이룬 구조는 에스테르나 에테르와 같은 간단하면서도 안정된 결합으로만 형성되어 있기 때문에, 특히 광통신 소재로서 부과적인 광손실이 적은 특성을 갖고 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

덴드리머 구조의 고분자에 유기 발색단이 말단에 결합된 비선형 광학고분자 소재.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 덴드리머 구조는 에스테르 결합과 에테르 결합에 의하거나 혹은 이두 결합구조의 조합에 의한 것을 특징으로 하는 소재.

【청구항 3】

청구항 1에 있어서, 덴드리머 전구체는 반복된 분자의 차순에 따라 1세대에서 적어도 6세대의 구조를 갖는 소재.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

유기 발색단 분자는 AIDC, DR1, DANS, DANI, DASS, RDAS, DAIDC, DDR1, DDANS, DDANI, DDASS, DRDAS 등과 같은 구조를 갖는 물질인 소재.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

광학소재로서 덴드리머 말단은 유기 발색단과 비 발색단이 다양한 비율로써 존재할 수 있으며, 모두 발색단으로 치환된 경우로부터 모두 비발색단으로 치환되는 경우까지 치환 상태는 비규칙적인 소재.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

비 발색단은 C1에서 C16까지의 지방족 혹은 방향족 탄화수소 계열인 소재.

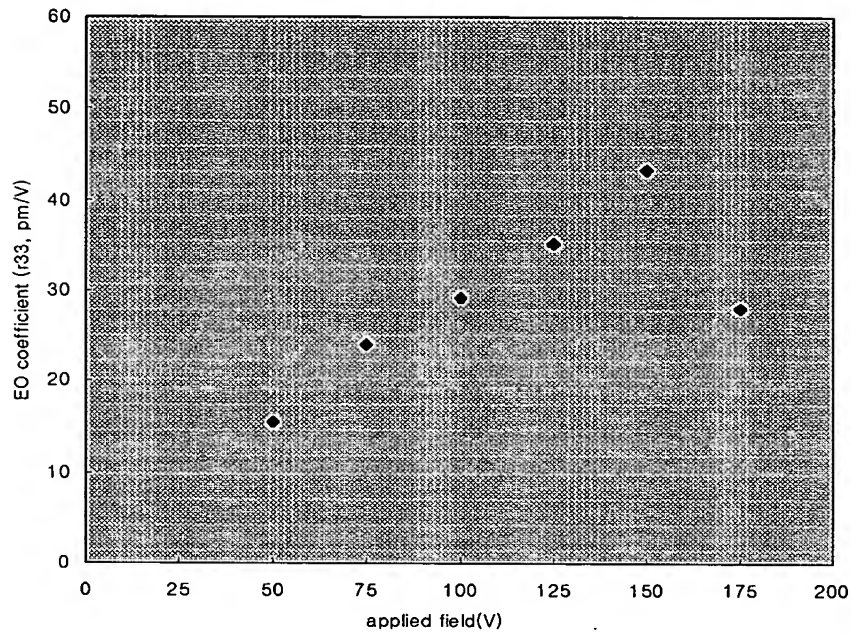
【청구항 7】

제5항에 있어서,

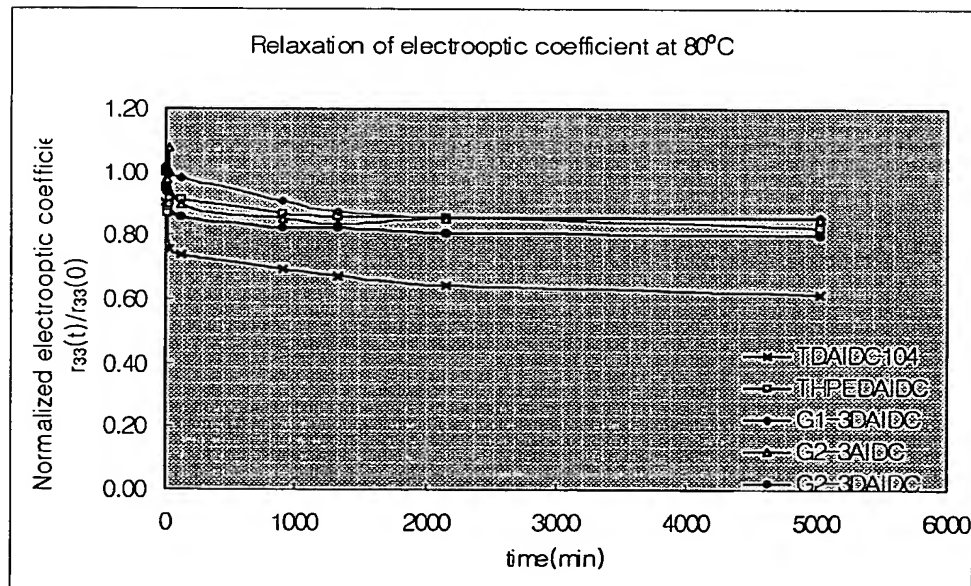
비 발색단은 열적 및 광학적 화학 반응을 일으킬 수 있는 화학작용기가 결합되어 있는 소재.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

